UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
127

Année 1950

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

DE TOULOUSE

(Mention Chimie)

PAR

Charles BERTRAND

Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès sciences

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE DÉRIVÉS DU DIVINYLACÉTYLÈNE

2me THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Mars 1950 devant la Commission d'examen

MM MIGNONAC *Président*
BEDOS
TRICHE *Examinateurs*

TOULOUSE
IMPRIMERIE TOULOUSAINE
(R. LION)
2, RUE ROMIGUIÈRES, 2

1950

UNIVERSITE DE TOULOUSE

N° d'ordre
127

Année 1950

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

DE TOULOUSE

(Mention Chimie)

PAR

Charles BERTRAND

Ingénieur Chimiste I. C. T.
Licencié ès sciences

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE DÉRIVÉS DU DIVINYLACÉTYLÈNE.

2me THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Mars 1950 devant la Commission d'examen

MM. MIGNONAC — *Président*

BEDOS, TRICHE — *Examinateurs*

TOULOUSE
IMPRIMERIE TOULOUSAINE
(R. LION)
2, RUE ROMIGUIÈRES, 2

1950

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM.	DUPOUY	Doyen.
	CAPDECOMME	Assesseur.

Honorariat :

MM.	DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
	DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	JACOB	Professeur honoraire.
	BOUASSE	Professeur honoraire.
	SOURISSEAU	Professeur honoraire.
	CLARENS	Professeur honoraire.
	CAMICHEL	Professeur honoraire, membre de l'Institut.
	MENGAUD	Professeur honoraire.

Professeurs :

MM.	ROY	Mécanique ration. et appl. Corresp. de l'Institut
	DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
	VANDEL	Zoologie.
	CATHALA	Chimie physique et électrochimie.
	MIGNONAC	Chimie générale.
	DESPAX	Zoologie appliquée et hydrobiologie.
	ESCANDE	Mécanique des fluides.
	JACQUES	Mathématiques générales.
	DUPOUY	Physique. Corresp. de l'Institut.
	PICHOT	Physique.
	GAUSSEN	Botanique.
	CASTÉRAS	Géologie.
	BEDOS	Chimie.
	CHALAUD	Botanique agricole.
	CAPDECOMME	Minéralogie.
	DUPIN	Electrotechnique.
	TEISSIE SOLIER	Electrotechnique.

Professeurs sans chaire :

NOUVEL	Zoologie.
GALLAIS	Chimie.
MORQUER	Botanique.

Maîtres de conférences :

FERT	~~Agriculture~~ Physique
BLAIZOT	Physiologie.
DURAND (E)	Physique théorique.
COMBES	Mathématiques.
RIVALS	Agriculture.
LESBRE	Chimie.
MERLAND	Physique.
BRUSSET	Chimie physique.

Chargé de cours

PALOQUE	Astronomie.

Chargé de conférences

DURAND (G.)	Astronomie.

Secrétariat :

M.	ARGILAS	Secrétaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

Monsieur Georges MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse

A MES CHERS PARENTS

A MA FEMME

PREMIÈRE THESE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE DÉRIVÉS DU DIVINYLACÉTYLÈNE

INTRODUCTION

Berthelot fut le premier à mettre en relief l'importance de l'acétylène et fit de ce carbure la base de son édifice synthétique. Trente ans plus tard, Moissan, réalisant la synthèse du carbure de calcium dans des conditions satisfaisantes, permit à l'acétylène d'entrer dans le domaine de la vie courante.

Parmi les très nombreux dérivés de l'acétylène, ceux obtenus par polymérisation détiennent une place importante et ont fait l'objet d'importants travaux. Ce phénomène fut d'abord réalisé sous l'influence d'actions énergétiques. En 1866, Berthelot montra que par action de la chaleur l'acétylène peut être transformé en un carbure en C_6H_6 : le benzène et que celui-ci est accompagné de carbures plus lourds principalement aromatiques. Le même savant obtint par action de l'effluve une polymérisation sous forme de résines brunes de haute condensation en carbone et ayant conservé le caractère endothermique des carbures acétyléniques.

La lumière de courte longueur d'onde conduisit Bone et Wilson [1] puis A. Berthelot et Gaudechon [2] à un polymère brun clair insoluble.

Pendant longtemps, le benzène fut considéré comme le

polymère le plus simple de l'acétylène. On connaissait cependant d'autres carbures isomères du benzène présentant une chaîne linéaire avec des doubles et triples liaisons tels : le dipropargyle, le diméthyldiacétylène, le divinylacétylène, mais ils n'étaient pas obtenus directement à partir de l'acétylène. L. HENRY [3] préparait le dipropargyle $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$ en chauffant le dérivé trétrabromé du diallyl avec la potasse alcoolique. Par chauffage de ce dipropargyle en solution alcoolique, FAWORSKI [4] obtint le diméthyldiacétylène $H_3C - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$. Le divinylacétylène fut isolé par FARMER [5] en faisant agir la soude alcoolique sur le dibromo 3 . 4 . hexadiène 1 . 5. En 1929, M. MIGNONAC et VANIER DE SAINT-AUNAY [6] utilisant des effluves à haute fréquence et des électrodes refroidies à — 60° polymérisèrent l'acétylène en carbures linéaires en C_6H_6 isomères du benzène : dans le mélange d'hydrocarbures résultant de cette polymérisation, ils isolèrent :

— Le divinylacétylène : $H_2C = CH - C \equiv C - CH = CH_2$.
— Le dipropargyle : $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$.
— Le méthylpentadiine : $HC \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$.

Pour expliquer leur formation, ces auteurs envisagèrent l'existence d'un produit intermédiaire, le vinylacétylène : $H_2C = CH - C \equiv CH$. L'obtention de ces trois carbures aliphatiques en C_6H_6 montra pour la première fois, la possibilité d'une polymérisation linéaire de l'acétylène. De nombreux chercheurs s'orientèrent vers cette voie et, en 1931, NIEUWLAND et ses collaborateurs [7] faisant séjourner de l'acétylène au contact d'une solution de chlorure cuivreux, constatèrent la formation de produits liquides contenant un carbure linéaire en C_6H_6 le divinylacétylène mélangé à deux carbures : l'un en C_4H_4 le vinylacétylène, l'autre en C_8H_8 l'octatriènine. Plus tard, par polymérisation thermique, en

évitant toute décomposition catalytique de l'acétylène (tube de quartz chauffé à 700°), M. Mignonac et Ditz (8), puis Mignonac et Cigueme (9) obtinrent du benzène et deux carbures légers en C_4H_4 : le vinylacétylène, et une gaz jaune : le chlorène; dans ces conditions les carbures linéaires en C_6H_6 trop instables ne se formaient pas.

Les premiers termes de ces carbures acétyléniques : vinylacétylène, divinylacétylène... ayant à la fois des doubles et des triples liaisons présentent du fait de la non saturation une grande réactivité.

Dans le présent travail dont le but est l'étude des dérivés du divinylacétylène, nous avons utilisé pour préparer la matière première la méthode de Nieuwland c'est-à-dire la polymérisation catalytique de l'acétylène en présence d'un sel cuivreux. Nous avons étudié la fixation d'hydrogène, d'acides halogénés et d'eau sur le divinylacétylène et examiné les possibilités de synthèse à partir des dérivés obtenus. A ce point de vue, la vinylallylcétone est particulièrement intéressante. Par condensation avec les organo-magnésiens elle conduit à de nouveaux alcools tertiaires dont nous avons étudié la déshydratation.

Le premier chapitre sera consacré à la description de la technique de la préparation du divinylacétylène.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons la fixation de l'hydrogène et des hydracides sur ce carbure.

Dans un troisième chapitre, le dichlorohexadiène et ses dérivés sera examiné. Enfin un quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'hydratation du divinylacétylène et à celle de la vinylallylcétone et de ses dérivés.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de M. le Professeur Mignonac, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Je me permets d'exprimer à mon maître, M. Georges Mi-

GNONAC, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut de Chimie, ma respectueuse reconnaissance pour les soins constants et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches en vue de développer mon initiative.

Mes remerciements vont aussi à M. le Professeur BÉDOS et à M. le Professeur TRICHÉ qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DU DIVINYLACETYLENE

I. Historique.

Le divinylacétylène ou héxadiène 1 . 5 . yne$_3$ est un trimère de l'acétylène que l'on obtient principalement par polymérisation catalytique de ce carbure selon la méthode de Nieuwland. En Amérique et en Russie ou le vinylacétylène est préparé en grande quantité pour la fabrication du caoutchou synthétique, le divinylacétylène constitue un sous-produit qui reçoit des applications industrielles nombreuses.

C'est un liquide incolore devenant rapidement jaune à l'air et à odeur alliacée :

$$D_{20} = 0{,}7851 \qquad N_D^{20} = 1{,}504$$

Tensions de vapeur :

T°	P mm.
0	21
10	64
30	703
83,5	760

Chauffé à 105-108°, le divinylacétylène pur se décompose.

Il se polymèrise avec la plus grande facilité et les polymères obtenus sont devenus pour la plupart des dérivés industriels (huiles siccatives, huiles de graissage, caoutchouc, vernis et matières plastiques appréciées).

L'étude de ce trimère au point de vue chimique présente des difficultés dues à l'instabilité de ses dérivés qui sont très oxydables; ces péroxydes se décomposent violemment par chauffage ou par frottement.

II. Obtention du divinylacétylène.

Rappelons qu'en 1927, Farmer et ses collaborateurs obtinrent du divinylacétylène par action de la soude alcoolique sur le dibromo 3 . 4 . hexadiène 1 . 5.

$$H_2C = CH - CHBr - CHBr - CH = CH_2 + NaOH \rightarrow$$
$$H_2C = CH - C \equiv C - CH = CH_2 + 2\ NaBr$$

mais ne pouvant purifier le produit ils ne donnèrent aucune constante.

M. Mignonac et Vanier de Saint-Aunay, en 1929, obtinrent aussi ce trimère de l'acétylène par action de l'effluve sur l'acétylène. Le mécanisme de la réaction est le suivant : une molécule d'acétylène activée par ionisation réagit sur une autre molécule pour donner le vinylacétylène :

$$HC \equiv CH + H - C \equiv CH \rightarrow H_2C = CH - C \equiv CH$$

puis la molécule de vinylacétylène activée sur son groupement acétylènique réagit sur une nouvelle molécule d'acétylène pour donner le divinylacétylène :

$$H_2C = CH - C \equiv CH + HC \equiv CH \rightarrow$$
$$H_2C = CH \quad C = C - CH = CH_2$$

mais comme nous l'avons fait remarquer, il se forme d'autres carbures linéaires en C_6H_6 et le divinylacétylène est difficile à isoler à l'état pur. En 1931, Nieuwland, Calcott et

Carter [10] et J. A. Nieuwland [11] indiquent une polymérisation catalytique permettant de transformer 70 % d'acétylène en divinylacétylène.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 2 litres on introduit 1.000 grammes de chlorure cuivreux, 390 grammes de chlorure d'ammonium, 100 grammes de cuivre, 30 grammes d'acide chlorhydrique, à 37 % et 425 grammes d'eau. On bouche bien et chauffe 24 heures au bain-marie pour faire passer tout le cuivre à l'état cuivreux. Après refroidissement, on agite la masse et on maintient une légère pression d'acétylène. On arrive ainsi à absorber 100 grammes d'acétylène. La mixture est abandonné 6 à 7 jours puis on distille au bain d'huile le divinylacétylène et un peu d'eau. La couche aqueuse est remise dans le ballon dont le contenu peut resservir. La couche huileuse est séchée sur sulfate de soude et contient du divinylacétylène et 10 % d'un carbure en C_8H_8.

Le mécanisme de la réaction est le suivant : L'acétylène activé étant :

$(=C=CH_2)$ $\qquad HC\equiv CH + {}^{\cdot}C=CH_2 \rightarrow HC\equiv C—CH=CH$

Cette molécule de vinylacétylène peut réagir sur elle-même et donner un tétramère :

$$H_2C=CH—C\equiv CH + {}^{\cdot}C=CH—CH=CH_2 \rightarrow$$
$$H_2C=CH—C\equiv C—CH=CH—CH=CH_2$$
octatriènyne

Ce tétramère est le seul produit obtenu à partir du vinylacétylène en présence du catalyseur et sans acétylène. En présence d'acétylène, le vinylacétylène donne :

$$H_2C=CH—C\equiv CH + {}^{\cdot}C=CH_2 \rightarrow$$
$$CH_2=CH—C\equiv C—CH=CH_2$$

L'activation du vinylacétylène est plus lente que celle de

l'acétylène et c'est pourquoi on observe peu de C_8H_8 et davantage de C_6H_6. On peut aussi envisager un isomère du divinylacétylène :

$$H_2C=CH—CH=C= \ + \ HC\equiv CH \rightarrow$$
$$H_2C=CH—CH=CH—C\equiv CH$$

Cet isomère du divinylacétylène aurait été isolé par Klébanskii [12] dans les produits de polymérisation de l'acétylène. C'est un liquide incolore: $E._{100} = 32°$; $N_D^{20} = 1{,}490$. Il donne un dérivé cuivreux; de même par action de CuCl, NH_4Cl; HCl, il fournit C_6H_7Cl qui se polymérise très facilement. Cet isomère ne réagit pas avec le thiocrésol pour donner un produit cristallisé comme le fait le divinylacétylène.

Signalons enfin que Lespiau et Guillemonat [13] par action de l'éther dibromé : $BrCH_2—CHBr—OC_2H_5$ sur le dimagnésien de l'acétylène obtinrent le dérivé :

$$H_2C—CH—C\equiv C—CH—CH_2Br$$
$$\quad\quad\ |\quad\quad\quad\quad\ |$$
$$\quad\quad OC_2H_5\quad\quad OC_2H_5$$

Ce corps chauffé avec de l'alcool butylique et de la poudre de zinc donne après rectification du divinylacétylène pur.

III. Partie expérimentale.

Le divinylacétylène a été préparé avec l'appareil utilisé pour l'obtention du vinylacétylène par M. Mignonac et Ciquier [14] et Mignonac et Leleu [15]. Cet appareillage diffère dans ses détails de celui décrit primitivement par Nieuwland et permet d'obtenir des rendements plus satisfaisants tout en prolongeant la durée de vie du catalyseur.

Nous avons déjà vu que pour obtenir une polymérisation linéaire de l'acétylène, on doit soustraire à l'influence catalytique les produits obtenus au fur et à mesure de leur formation. La durée de contact entre l'acétylène et le cataly-

seur doit être relativement courte et ceci explique le faible taux d'acétylène transformé. On obtient du vinylacétylène, du divinylacétylène et un peu de octatriénine qui traversant le catalyseur maintenu à 70° sont entraînés par le courant d'acétylène et recueillis dans des condenseurs refroidis à — 60° par un mélange alcool-neige carbonique. Pour éviter une perte importante d'acétylène, on opère en circuit fermé; l'acétylène non polymerisé est renvoyé sur le catalyseur au moyen d'une pompe à circulation.

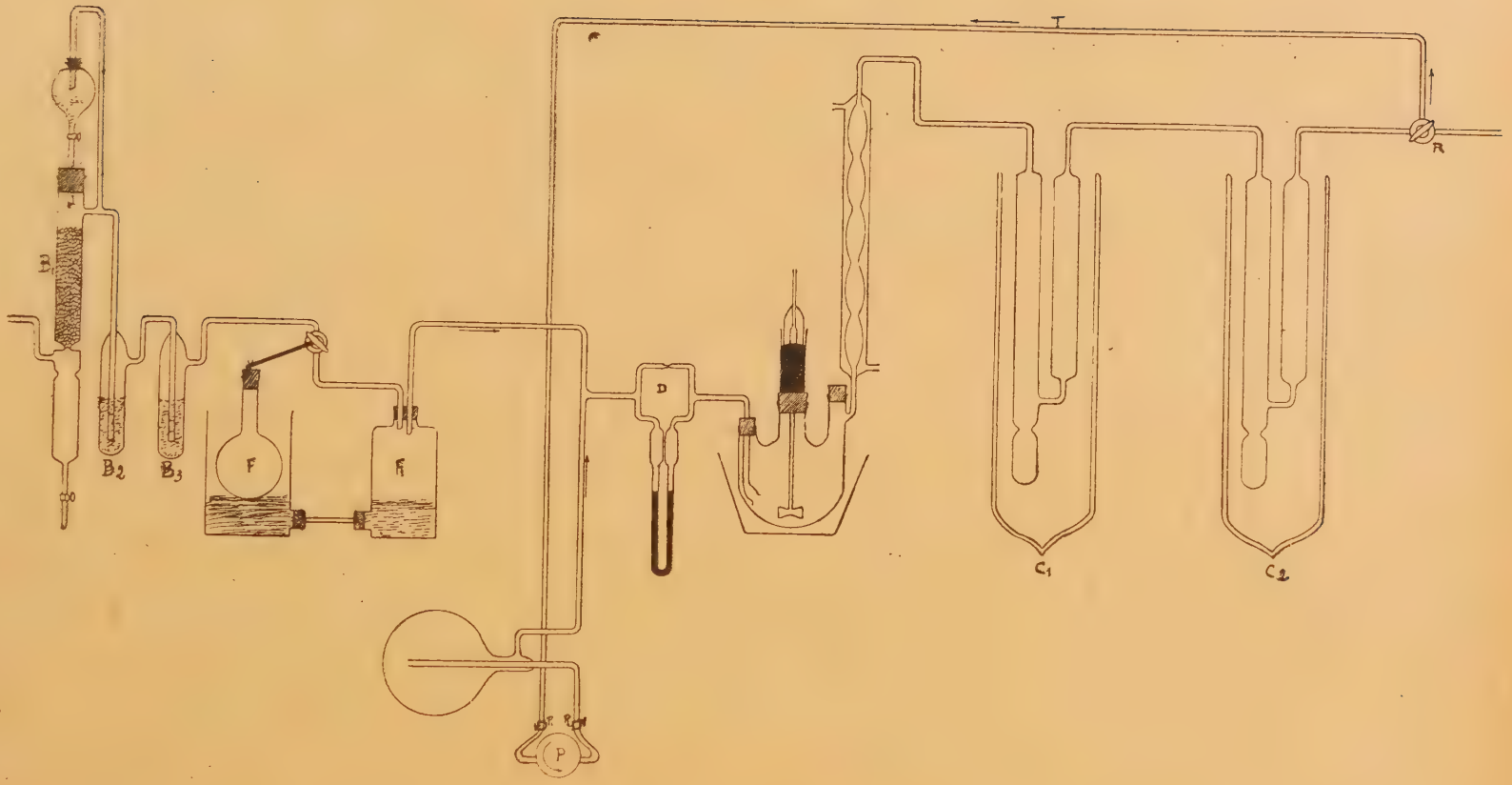
Description de l'appareil et trajet des gaz.

L'acétylène venant d'un gazomètre traverse une colonne, garnie de pierre-ponce à contre-courant avec un mélange sulfo-chromique B puis se débarrasse de SH_2 et O_2 dans des barboteurs B et B contenant l'un une solution acide de sulfate de cuivre, l'autre du pyrogallol en solution dans une lessive de potasse à 20 %. Un stabilisateur de pression S permet une arrivée régulière d'acétylène dans le circuit. Il comprend un robinet relié à un ballon F servant de flotteur et pouvant se déplacer de haut en bas et de bas en haut suivant la pression exercée sur le liquide du flacon F_1. Un compteur permet de mesurer l'acétylène absorbé au cours d'une opération. Une pompe à circulation assure la marche des gaz à travers le catalyseur; le débit est mesuré en D. Les polymères sont entraînés et récupérés dans les condenseurs C_1 et C_2 quant à l'acétylène il continue à circuler par le tube T et repasse sur le catalyseur.

Catalyseur.

Il comprend pour une opération :

Chlorure cuivreux.	75 grammes
Chlorure ammonium.	40 grammes
Cuivre en poudre.	7,5 grammes
Acide chlorhydrique.	2,5 grammes
Gomme arabique.	6 gr. dans 60 gr. d'eau
Dispersif	1 gramme


T
R
B1
B2
B3
F
F
D
C1
C2
P

Nous avons ajouté de la gomme arabique afin de diminuer la fluidité de la masse et ainsi freiner le passage de l'acétylène. La proportion de divinylacétylène est plus forte. On peut remplacer la gomme arabique par 0,6 gramme de tyllose en solution dans 60 grammes d'eau. Le chlorure cuivreux devant être pur on le prépare au moment de l'emploi par la méthode suivante :

Chauffer à 70° :

Sulfate de cuivre.....	250 gr.
Chlorure de sodium.....	65 gr.
Eau.....	800 gr.

Puis y ajouter la solution suivante en agitant :

Bisulfite de soude.....	53 gr.
Soude caustique.....	35 gr.
Eau.....	400 gr.

Il se précipite du chlorure cuivreux qu'on filtre, lave avec de l'eau acidulée d'acide acétique et sèche avec de l'acétone.

Selon Schmutz et Schumacher [16], le remplacement du chlorure par du bromure d'ammonium a une action néfaste sur le rendement par suite de la formation de bromure cuivreux moins actif que le chlorure cuivreux.

L'addition à l'acétylène d'oxyde de carbone, de chlorure de vinyle ou de formol ne provoque aucune amélioration.

Marche d'une opération.

On purge l'appareil en faisant circuler pendant quelques minutes de l'acétylène qu'on évacue par le robinet R et par la pompe P. Puis on introduit successivement en atmosphère d'acétylène la solution aqueuse de gomme et de dispersif, le chlorure d'ammonium, le cuivre, le chlorure cuivreux et l'acide chlorhydrique. On bouche le ballon maintenu par chauffage électrique à 70° et on agite la masse. La pompe

à circulation est mise en fonctionnement et les condenseurs refroidis à — 60° environ. Le débit est maintenu à 0,15 litre par minute au moyen des pinces P_1 et P_2. La durée d'une opération est en moyenne de 90 heures; elle n'est interrompue que une à deux fois afin de permettre la récupération du divinylacétylène et du vinylacétylène. Le vinylacétylène est distillé dans un autre condenseur tandis que le divinyl. est transvasé dans des ampoules. L'appareil est purgé d'air et on le remet en marche. Dans le condenseur C_4 on trouve un peu de glace provenant de l'eau contenue dans le ballon et qui n'a pu être retenue par le réfrigérant; l'interposition d'un tube à chlorure de calcium entre le condenseur et le réfrigérant a été supprimé par suite d'obstructions trop fréquentes.

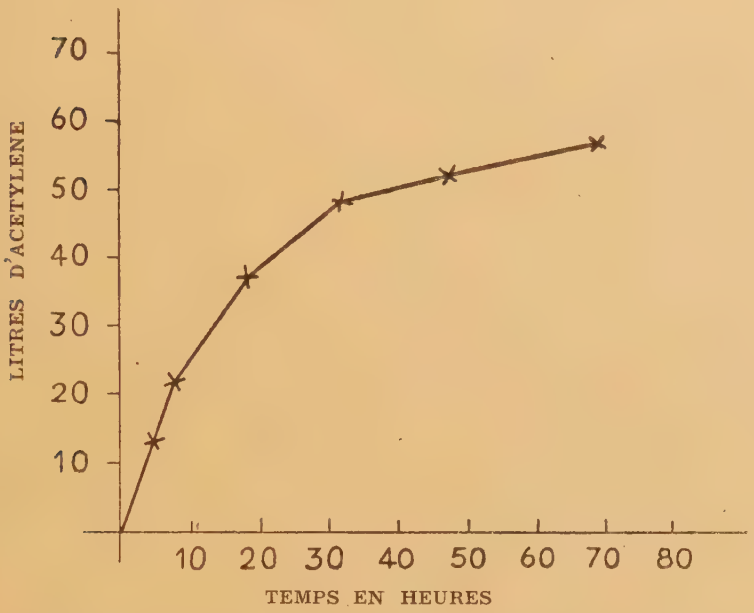
Rendement.

Une opération portant sur 90 heures de marche nous a donné une absorption de 100 litres d'acétylène pour 75 gr. de chlorure cuivreux. Nous avons obtenu 48 grammes de divinylacétylène et 28 grammes de vinylacétylène. Ainsi 76 % d'acétylène sont polymèrisés en dimère et trimère. Il se forme aussi un peu de octatrièny ne et des résidus liquides, bruns, à odeur pénétrante. Le rendement en divinylacétylène varie suivant les expériences de 60 à 65 %; le reste étant presque uniquement du vinylacétylène.

Cette méthode présente un avantage sur le procédé initial de Nieuwland qui met en œuvre dix fois plus de catalyseur pour absorber 100 litres d'acétylène.

L'étude de la courbe : acétylène absorbé en fonction du temps, nous montre une absorption rapide pendant les premières heures, c'est le moment de la formation et du mûrissement du catalyseur. L'absorption varie de 3 à 4 litres-heure au début, puis décroît jusqu'à 1 litre-heure après une vingtaine d'heures de marche, puis passe à demi-litre-heure

pour devenir presque nulle lorsque le catalyseur est usé. Il faut surtout éviter toute rentrée d'air dans l'appareil, car le catalyseur est très facilement oxydable et serait mis hors d'usage en très peu de temps.



Conditions favorables à la formation du divinylacétylène.

Cet appareil pouvant fournir du divinylacétylène ou du vinylacétylène, on doit réaliser les conditions suivantes pour obtenir un rendement satisfaisant en divinylacétylène :

1° Débit gazeux lent : 0,15 litre-minute au lieu de 0,6 litre pour le vinylacétylène;

2° Accroissement de la viscosité du catalyseur ayant pour but de freiner le passage de l'acétylène;

3° Ne pas refroidir les condenseurs à — 78° comme dans le cas du vinylacétylène mais à — 55 — 60°. Ceci s'explique

par le mécanisme même de la formation du divinylacétylène :

$$H_2C=CH—C\equiv CH + =C=CH_2 \rightarrow$$
$$H_2C=CH—C\equiv C—CH=CH_2$$

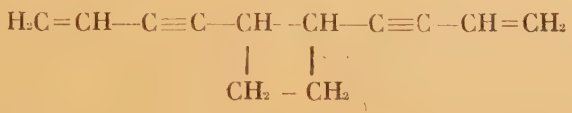
On conçoit que si le vinylacétylène n'est pas entièrement retenu par les condenseurs, il va repasser sur le catalyseur avec de l'acétylène neuf pour donner le divinylacétylène et accroître le rendement en trimère;

4° Ajouter la saumure catalytique provenant d'une opération précédente au catalyseur neuf. Il est avantageux pour un bon rendement en hexadiènyne d'avoir un catalyseur mûr, c'est-à-dire ayant déjà absorbé une assez grande quantité d'acétylène. En effet, une expérience réalisée uniquement avec de la saumure catalytique neuve donne en fin d'expérience un pourcentage en divinylacétylène supérieur à celui du début. Cette différence est de 15 à 20 %. La saumure ancienne devant servir à une préparation ultérieure doit être conservée à l'abri de l'air en atmosphère de gaz inerte ou d'acétylène.

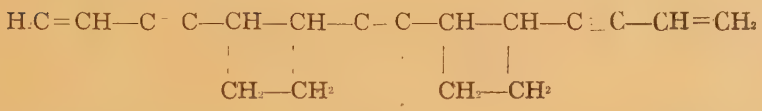
IV. Conservation et polymèrisation du divinylacétylène.

Le divinylacétylène se conserve relativement bien dans des ampoules ou des tubes bien remplis et bien bouchés qu'on maintient à basse température dans des vases de Dewar. On ajoute au carbure des traces d'hydroquinone ce qui retarde considérablement l'oxydation et la polymèrisation. Si les récipients ne sont pas suffisament pleins, il est avantageux de chasser l'air par un courant de gaz carbonique. Malgré ces précautions, le divinylacétylène prend une teinte jaune clair puis devient après quelques jours jaune foncé. Laissé à l'air, il donne des résines jaune clair constituées par des péroxydes qui explosent violemment sous l'action d'un léger choc ou par chauffage. Polymèrisé par chauf-

fage à 80° en présence d'antioxydants et en l'absence d'air, il donne une bonne huile siccative jaune pâle où CUPERY et CAROTHERS [17] ont pu isoler un dimère: le divinylethynylecyclobutane :



et un trimère :



Nous avons utilisé le divinylacétylène, dans la mesure du possible, aussitôt après sa formation. Toutefois, nous l'avons distillé avant chaque opération sous un léger vide dans une atmosphère de gaz carbonique. Point d'ébullition sous 200 mm. = 46°.

CHAPITRE II

FIXATION D'HYDROGENE ET D'HYDRACIDES SUR LE DIVINYLACETYLENE

I. FIXATION D'HYDROGENE

Nos essais ont été effectués sur 5 grammes de divinylacétylène pur en solution dans 20 cm^3 d'alcool et 1 gramme de nickel divisé, préparé selon RANEY, et agissant comme catalyseur. Nous avons utilisé ce nickel par suite de sa préparation facile et de sa grande activité à froid.

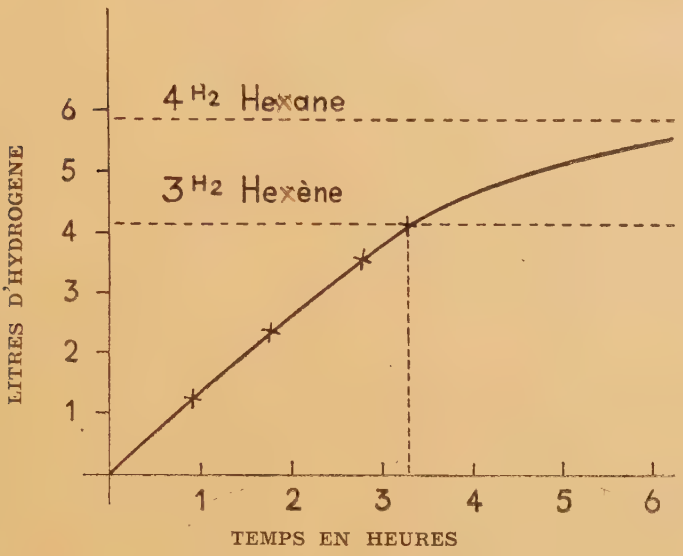
a) *Hydrogénation totale.*

L'hydrogénation totale à 20° a été obtenue en 6 heures par fixation de 5,6 litres d'hydrogène. On élimine le catalyseur par filtration et sépare le carbure de l'alcool par addition d'eau. Le liquide surnageant est incolore après distillation. Il ne fixe plus le brome. Point d'ébullition = 69° $N_D^{15} = 1{,}3781$: c'est l'hexane.

b) *Hydrogénation partielle.*

La courbe représentant le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps indique une diminution de la vitesse d'hydrogénation après la fixation de trois molécules d'hydrogène.

Dans un nouvel essai, nous avons arrêté l'hydrogénation au moment correspondant au point d'inflexion de la courbe.



Comparons les constantes des différents corps pouvant être en solution :

Produit après fixation de $3H_2$	Hexène pur	Hexane	Divinylacétylène
E = 68-68°5	68°	69°	83,5°
Nd^{20} = 1,3898	1,393	1,375	1,504

Nous constatons que le point d'ébullition et l'indice de réfraction du produit hydrogéné sont très voisins de celui de l'hexène (4 unités de différence à la 3 décimale). De plus on ne fixe que 90 % du brome nécessaire à la saturation de l'hexène d'où présence dominante d'hexène à côté de faible quantité d'hexane.

Dans un autre essai, nous avons arrêté l'hydrogénation

après fixation d'une molécule d'hydrogène dans l'espoir d'avoir de l'hexatriène $_{1}$. $_{2}$. $_{3}$. $_{4}$.; l'essai a été négatif et nous avons trouvé un liquide distillant entre 68 et 83° et contenant de l'hexène et du divinylacétylène. Ainsi la triple liaison s'hydrogène rapidement; il en est de même des liaisons doubles en bout de chaîne du type —HC=CH_2 qui sont très faciles à atteindre, c'est pourquoi il se fait une hydrogénation simultanée de la triple et des doubles liaisons. Cette première partie de l'hydrogénation s'effectue rapidement, en moyenne 20 cm^3 à la minute, tandis que le passage de l'hexène à l'hexane est beaucoup plus lent : l'absorption n'est plus que de 4 cm^3 par minute.

Remarque.

Ces variations dans la vitesse d'hydrogénation des carbures acétyléniques ont déjà été remarquées par Bourguel [18] qui utilisait le palladium colloïdal comme catalyseur; il montra que la courbe d'hydrogénation d'un carbure acétylénique vrai possède un point d'inflexion et que la vitesse augmente rapidement après l'addition d'une molécule d'hydrogène; par contre, pour un carbure acétylénique bisubstitué, il constata soit une courbe d'hydrogénation régulière, soit une diminution de vitesse après la fixation d'une molécule d'hydrogène (c'est ce que nous avons obtenu avec le divinylacétylène). M. Mignonac et Vanier de Saint-Aunay ont observé une variation du même ordre dans l'hydrogénation des carbures acétyléniques vrais, obtenus par condensation de l'acétylène, en utilisant le platine comme catalyseur. Enfin, M. Mignonac et M^{lle} Schwartz [19], hydrogénant avec du nickel le phénylacétylène, obtinrent une augmentation dans la vitesse d'hydrogènation après la formation de styrolène tandis que la courbe représentant l'hydrogénation d'un composé acétylénique bisubstitué tel que l'amide . octine . carbonique ne présenta pas de point d'inflexion.

Conclusion.

L'hydrogénation du divinylacétylène par le nickel de Raney nous a permis d'obtenir facilement de l'hexane et de l'hexène $_3$ avec de bons rendements : 90-95 %. Ce catalyseur qui permet de travailler à température ambiante est particulièrement intéressant dans le cas du divinylacétylène qui, à chaud, subit une polymérisation importante. L'hydrogènation du divinylacétylène peut s'arrêter à la triple liaison si la quantité de catalyseur est trop faible. C'est ainsi que pour 5 grammes de divinylacétylène et 0,3 gr. de nickel Raney, au lieu de 1 gramme, la double liaison de l'hexène $_3$ ne s'hydrogène plus.

Action de l'amidure de sodium sur le divinylacétylène

Bien que le divinylacétylène ne soit pas un carbure acétylènique vrai, nous avons essayé d'en faire son dérivé sodé. Nous pensions que la double liaison en bout de chaîne aurait pu provoquer la mobilité d'un hydrogène. L'amidure de sodium a été essayé à cet effet en solution dans le pétrole ($E° = 140\text{-}160$). Mais dans ces conditions, aucune réaction ne s'est produite sauf la transformation du divinylacétylène en un polymère acétylènique à forte condensation en carbone se présentant sous forme d'une poudre brune insoluble dans tous les solvants.

Dans le même but, le bromure d'éthyle magnésium en solution dans l'éther anhydre a été mis en réaction avec le divinylacétylène. Les corps ont été laissés en contact pendant plusieurs heures à la température ambiante, puis une douce ébullition de la solution a été maintenue quelques minutes. La décomposition du produit obtenu par l'eau glacée a donné une huile jaune ayant des propriétés siccatives et

que nous avons identifié avec le dimère de l'acétylène obtenu par Carothers [17] en polymèrisant ce carbure à l'abri de l'air.

Ces deux opérations ne nous ayant pas donné les résultats cherchés, elles ont été abandonnées.

II. FIXATION D'HYDRACIDES SUR LE DIVINYLACETYLENE

a) Fixation d'acide chlorhydrique.

Généralités.

En 1933, Nieuwland et Coffman [20] firent réagir l'acide chlorhydrique sur le divinylacétylène à la température ordinaire. Ils fixèrent 2ClH et obtinrent le dichlorohexadiène :

$$ClCH_2—CH=CCl—CH=CH—CH_3$$

La constitution de ce dérivé fut établie par oxydation au moyen du permanganate de potassium. Celui-ci étant introduit lentement dans une solution aqueuse de carbonate de potassium contenant le dérivé dichloré, après décoloration et lavage de la solution, deux acides sont identifiés : l'acide acétique et l'acide monochloracétique. Ceci montre la présence des résidus: $H_3C—CH=C—$ et $ClCH_2—CH=C—$

et conduit à la formule globale: $H_3C—CH=C=C=CH—CH_2Cl$ Le deuxième HCl ne peut être fixé qu'en 3 . 4 ., mais il reste à savoir si le Cl est en 3 . ou en 4 . On a remarqué que la fixation du chlore sur le divinylacétylène se faisait toujours en 1 . 4 . pour donner: $ClCH_2—CH=C=CCl—CH=CH_2$. De même on remarque que le premier terme de l'action de

l'acide chlorhydrique sur le vinylacétylène est le chloro 1 . butadiène 2 . 3 . c'est-à-dire qu'il y a fixation de ClH en 1 . 4 . Nieuwland et Coffman ont déduit que la formule la plus probable était celle du dichloro 1 . 3 . hexadiène 2 . 4 .

$$ClCH_2—CH=CCl—CH=CH—CH_3$$

Les auteurs pensent qu'il se forme aussi un dérivé monochloré dont le point d'ébullition se situerait entre 50 et 60° sous 50 mm. mais ils n'ont pu l'isoler à l'état pur. Même en utilisant une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, on obtient le dérivé dichloré.

Pour préparer le dichloro 1 . 3 . hexadiène 2 . 4 . nous avons emprunté le mode opératoire dû à Nieuwland : 20 grammes de divinylacétylène sont agités à 0° ou à température ambiante pendant une heure avec 350 cm³ d'acide chlorhydrique fumant contenant 75 grammes de chlorure cuivreux. Le chlorure cuivreux sert de catalyseur. En son absence, on obtient le même composé dichloré mais la réaction est beaucoup plus lente. L'utilisation d'un chlorure alcalino-terreux à la place de chlorure cuivreux abaisse considérablement le rendement. Pour isoler le produit de la réaction, on peut soit l'entraîner à la vapeur d'eau, soit séparer la couche surnageante par décantation. Le rendement atteint 50 % dans les meilleures conditions. Le dichlorohéxadiène est un liquide incolore à odeur légèrement piquante.

$$E_{17} = 80\text{-}81° \qquad D_{20} = 1{,}1456$$

b) Fixation d'acide bromhydrique sur le divinylacétylène

Comme dans l'action de l'acide chlorhydrique la fixation de deux HBr nous conduit à une saturation apparente. L'addition faite en 1 . 4 . nous donne le dibromo 1 . 3 . hexadiène 2 . 4 .

$$H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2 + 2BrH \rightarrow$$
$$H_3C-CH=CH-CBr=CH-CH_2Br$$

On opère comme suit : Dans un ballon de 500 cm³ on introduit 100 cm³ d'acide bromhydrique concentré, 20 gr. de bromure cuivreux et 8 gr. de divinylacétylène. On maintient une vive agitation pendant 2 heures. Pour séparer le dérivé bromé, on entraîne à la vapeur. Il passe un liquide légèrement jaune et de l'eau, on extrait à l'éther, sèche la solution éthérée sur sulfate de soude anhydre et chasse le solvant. Il reste 6 grammes d'un liquide couleur paille à odeur caractéristique et doué d'un pouvoir lacrymogène intense : c'est le dibromo ^{1} . ^{3} hexadiène ^{2} . ^{4} .

Rendement: 26 % E_3 = 100-101° avec décomposition partielle. N_D^{22} = 1,57. Dosage de brome (Carius) : Trouvé : 62 %.

Calculé pour $C_6H_8Br_2$: 66 %.

Le pourcentage de brome trop faible paraît dû à de petites quantités de dérivé monobromé que nous n'avons pu éliminer.

CHAPITRE III

ETUDE DU DICHLORO 1 . 3 . HEXADIENE 2 . 4 .

Les diverses réactions que nous allons étudier vont nous montrer la mobilité du chlore terminal du dichlorohexadiène, alors que le chlore fixé en position 3 . est stable.

1° Condensation du dichloro 1 . 3 . hexadiène 2 . 4 . avec le bromure d'éthyl-magnésium.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, on prépare le bromure d'éthyle magnésium à partir de 4 grammes de magnésium en tournure et de 18 grammes de bromure d'éthyle en solution dans l'éther anhydre. Quand le magnésium a disparu, on coule goutte à goutte 6 grammes de dichlorohexadiène dans 20 cc. cubes d'éther anhydre. La réaction est assez énergique et l'éther est maintenu en ébullition par la simple addition du dérivé halogéné. On chauffe pendant demi-heure au bain-marie pour achever la réaction puis on verse le contenu du ballon dans un mélange d'eau glacée acidulée par l'acide sulfurique (10 %). La combinaison magnésienne est ainsi

décomposée. On extrait la solution à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de soude anhydre; après distillation du solvant, il reste 4 grammes d'un liquide légèrement jaunâtre. On distille sous pression réduite jusqu'à obtention d'un produit incolore : E_{10} = 66-68°. Rendement: 47 %. N_D^{20} = 1,468. Dosage du chlore (CARIUS) : Trouvé : 24,2 %. Calculé pour $C_8H_{13}Cl$: 25,4.

Il s'est formé du chloro $_3$. éthyl $_1$. hexadiène $_{2\,.\,4}$. suivant la réaction :

$$H_3C—CH=CH—CCl=CH—CH_2Cl + C_2H_5MgBr \rightarrow$$
$$H_3C—CH=CH—CCl=CH—CH_2—C_2H_5$$

Remarque. — Malgré une nouvelle action de bromure d'éthyl magnésium sur le chloro éthyl hexadiène, il a été impossible d'enlever le dernier halogène et nous avons retrouvé intact le corps initial.

Nous avons également essayé de faire un organo-magnésien de ce dérivé dihalogéné. Nous avons laissé le magnésium en contact avec le dichlorohexadiène en solution dans l'éther anhydre; aucune réaction ne s'étant produite après plusieurs heures nous avons chauffé au bain-marie (40°) pendant 2 heures. Après décomposition par la glace, nous avons retrouvé intégralement le dérivé dichloré.

II. ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR LE DICHLOROHEXADIENE

Obtention du chloro $_3$. hexadiène $_{2\,.\,4}$. nitrile $_1$.

$$H_3C—CH=CH—CCl=CH—CH_2Cl + KCN \rightarrow$$
$$NC—CH_2—CH=CCl—CH=CH—CH_3 + KCl$$

Dans un ballon de 500 cm³ à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit une solution de 4,3 gr. de cyanure de potassium en solution dans 120 grammes d'alcool méthylique. On laisse

couler ensuite 5 grammes de dichlorohexadiène en solution dans une quantité équivalente d'alcool méthylique. Après une heure d'agitation à froid, on chauffe au bain-marie jusqu'à 50°. Il apparaît bientôt un trouble suivi de la formation d'un précipité blanc. La masse prend bientôt une teinte jaune brun. Après refroidissement, on filtre le précipité. Celui-ci est constitué par du chlorure de potassium, il est très soluble dans l'eau; l'addition d'un sel d'argent donne un précipité insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'ammoniaque. L'alcool méthylique est distillé sous un léger vide, on sépare encore un peu de chlorure de potassium et de cyanure en excès que l'on dissout dans de l'eau; la solution aqueuse est épuisée à l'éther et la solution éthérée sèchée sur sulfate de soude anhydre. On distille le solvant, il reste 1 gramme d'huile orangée ayant une forte odeur de nitrile. La réaction est incomplète, on a pu récupérer 2,5 gr. de dichlorohexadiène n'ayant pas réagi, au cours de la distillation sous pression réduite.

On a séparé deux fractions :

Première fraction: 65-67°/5 mm. dichlorohexadiène;
Deuxième fraction: 152-153/5 mm. = chloro $_5$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$. nitrile.

Ce dernier distille incolore mais devient rapidement jaune à l'air.

Dosage de chlore :

Trouvé : 26,1 %.
Calculé : 25,2 %.

Dosage d'azote (Microkjeldahl) :

Trouvé : 9,7 %.
Calculé : 9,9 %.

III. CONDENSATION DE L'AMMONIAC ET DE L'ANILINE SUR LE DICHLOROHEXADIENE

De même que les organo-magnésiens et le cyanure de potassium, l'ammoniac et l'aniline sont susceptibles de réagir sur le dichlorohéxadiène et de substituer le Cl. terminal par des groupements NH_2 et C_6H_5NH.

a) Action de l'ammoniac en solution alcoolique.

Obtention de l'amino $_1$. chloro $_3$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$.

$$H_3C—CH=CH—CCl=CH—CH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow$$
$$ClNH_4 + H_3C—CH=CH— CCl=CH—CH_2—NH_2$$

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit une solution de 20 cm³ d'alcool méthylique saturé de gaz ammoniac. Au moyen de l'ampoule on verse goutte à goutte dans le ballon 5 grammes de dichlorohexadiène fraîchement distillé en solution dans une quantité égale d'alcool et on agite. A froid, après une demi-heure, on observe un léger précipité. Pour accélérer et compléter la réaction, on chauffe la masse à 80-90° pendant une heure. Après refroidissement du ballon, on observe un précipité (1,4 gr.) se présentant sous forme d'un corps cristallisé blanc soluble dans l'eau et que nous avons identifié comme étant du chlorure d'ammonium. Par addition d'eau on dissout le sel d'ammonium, l'amine qui surnage se présente sous forme d'une huile jaunâtre (2 gr.). Rendement : 45 %. $E_{13} = 65°$.

Analyse. — Dosage du chlore : substance : 0,0346 gr. ClAg : 0,0361.

Trouvé : 25,5 %.

Calculé pour l'amino $_1$. chloro $_3$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$. = 26,7 %.

Dosage d'azote :

Trouvé : 10,2 %.
Calculé : 10,7 %.

Nous avons conclu à l'amino $_1$. chloro $_3$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$.

b) Condensation de l'aniline avec le dichlorohexadiène.

La mobilité du chlore terminal explique la formation de phénylamino $_1$. chloro $_3$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$.

$$NH—CH_2—CH=CCl—CH=CH—CH_3$$

L'appareil est constitué par un ballon de 250 cm^3 à trois tubulures muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome. On introduit d'abord une solution de 6 grammes d'aniline dans 15 cm^3 de benzène, on coule ensuite par l'ampoule à brome et tout en agitant 6 gr. de dichlorohéxadiène. On utilise un excès d'aniline afin de fixer ClH libéré par la réaction. Après quelques minutes d'agitation et à froid, on commence à observer un précipité qui, purifié, fond à 192° : c'est du chlorhydrate d'aniline. Pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie à 65-70° pendant 2 heures. Après refroidissement, on filtre la solution benzènique afin de séparer le chlorhydrate, on la lave plusieurs fois à l'eau pour éliminer les traces de ce sel. Poids de chlorhydrate obtenu : 3,2 gr.; théorie : 3,8 gr. La solution benzènique est ensuite séchée sur sulfate de soude anhydre. Le benzène est éliminé par distillation et l'huile restante (3,5 gr.) de couleur rougeâtre est fractionnée sous pression réduite.

Première fraction : 65°/5 mm. (aniline) ;

Deuxième fraction : 163-165°/5 mm. Rendement : 30 %.

La deuxième fraction se présente sous forme d'une huile un peu jaune à odeur caractéristique, bouillant à 163-

165°/5 mm. et se décomposant partiellement à cette température en abandonnant un résidu noir.

Dosage du chlore :

Trouvé : 15,8 %.

Calculé pour le phénylamino $_1$. Chloro $_3$. hexadiène $_{2\ .\ 4}$.: 17,1 %.

Dosage d'azote :

Trouvé : 7,1 %;
Calculé : 6,76 %.

Cette amine donne des sels avec l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique. Le chlorhydrate fond à 182° environ en se décomposant.

Action du nitrate d'argent sur le dichlorohexadiène.

Dans une fiole cônique de 100 cm^3 on agite 4 gr. de dichlorohéxadiène avec une solution aqueuse de nitrate d'argent (10 cm^3 d'eau et 5 gr. de nitrate d'argent : soit deux molécules de NO_3Ag). Il se forme aussitôt un précipité floconneux blanc et la masse s'échauffe jusqu'à 36-38°. On continue l'agitation pendant trente minutes. Le précipité est filtré sur un buchner, la solution aqueuse se sépare en deux couches. On recueille la couche inférieure se présentant sous forme d'une huile orangée à odeur différente de celle du dérivé dichloré. Poids du précipité: 2,2 gr. Ce précipité noircit rapidement à la lumière; il est soluble dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium; chauffé dans un tube de Carius pendant 5 heures avec de l'acide nitrique fumant, il s'est révélé complètement insoluble; nous avons conclu à la présence de chlorure d'argent.

La distillation de l'huile nous a donné deux fractions liquides et un résidu brun.

Première fraction: 0,6 gr. de dichlorohéxadiène: E = 36-38°/2 mm.;

Deuxième fraction: 1 gr. huile légèrement jaune: E = 82-85°/2 mm.

L'enlèvement de Cl par NO_3Ag est suivi d'oxydation et on obtient un liquide qui montre une réaction acide au tournesol. Il se présente sous forme d'une huile visqueuse et brune ce qui indique son caractère non saturé. Le dosage de Cl^2 correspond à l'acide chloro ^{3} . hexadiène $^{2\ .\ 4}$. oïque.

Rendement : 25 %.

Dosage de chlore : substance : 0,042. ClAg : 0,0388.

Trouvé : 22 %.

Calculé pour $C_6H_7O_2Cl$: 24,2 %.

Polymèrisation du dichlorohexadiène.

Le dichloro $^{1\ .\ 3}$. hexadiène $^{2\ .\ 4}$. est un composé relativement stable, ne se polymèrisant pas spontanément. Nieuwland signale qu'un échantillon soumis à une pression de 6.000 atmosphères et chauffé pendant 93 heures à 50° a été changé en une matière plastique. Cependant, ayant laissé pendant six mois un peu de dichlorohéxadiène dans un récipient en contact avec l'air, nous avons retrouvé une résine noire brillante, cassante, pouvant se travailler facilement. Sa solubilité dans les solvants est nulle; sa densité est : $D_{15} = 1{,}35$. Ce polymère a une constante diélectrique élevée due sans doute à la présence du chlore : e = 9 à 22°.

CHAPITRE IV

HYDRATATION DU DIVINYLACETYLENE

a) PREPARATION DE LA VINYLALLYLCETONE

Généralités.

Une propriété importante de la triple liaison est de pouvoir fixer les éléments de l'eau; on obtient transitoirement un énol : $RC{=}CR' + HOH \rightarrow RCOH{=}CHR'$. Cette fixation s'effectue de diverses manières: ainsi Béhal et Desgrez [21] hydrolysent l'heptine ou l'octyne en les chauffant en tube scellé à 280° avec de l'acide acétique. Le phénylacétylène a pu être transformé en cétone correspondante par Behal [22], qui fit absorber le carbure acétylènique par l'acide sulfurique puis versa le mélange dans l'eau et entraîna la cétone formée à la vapeur. Les principaux moyens d'hydrolyse de la triple liaison furent étudiés sur l'acétylène qui donne dans ces conditions de l'acétaldéyde. En 1881, Kutscheroff [23] constata le premier que le bromure et l'acétate de mercure fixent l'acétylène en donnant des complexes mercuriques et étudia leurs modalités de scission par l'eau bouillante et les acides. Il signala le caractère catalytique de cette réaction et étendit celle-ci à d'autres carbures acétylèniques.

Selon la constitution, la fragilité du carbure, nous devons choisir une méthode appropriée. Pour des carbures instables tels que le divinylacétylène, nous rechercherons une méthode douce faisant usage de réactifs peu énergiques ce qui exclut l'utilisation d'acide très concentré et une température aussi basse que possible. Zhavoronkov et Alekhina [24] signalent l'obtention de la vinyl allyl cétone par hydratation du divinylacétylène, mais ne donnent aucun détail sur sa préparation.

Partie expérimentale.

Nous avons d'abord essayé l'hydrolyse de l'hexadiènyne avec de l'eau par chauffage en tube scellé à 300° suivant la méthode de Desgrez [25].

Mais dès que la température a atteint 180°, le carbure s'est violemment décomposé en brisant le tube.

L'addition d'acide sulfurique ordinaire a complètement détruit le divinylacétylène en ne laissant subsister qu'un dépôt noir de charbon. Nous avons été amenés à effectuer une hydrolyse ménagée et pour cela nous avons mis en œuvre le procédé aux sels de mercure de Kutscheroff. Le premier essai a été affectué dans un ballon de 250 cm^3 contenant 80 cm^3 d'une solution à 7 % d'acide sulfurique et 2 gr. d'oxyde de mercure. On verse 5 gr. de divinylacétylène fraîchement distillé et on agite pendant 8 à 10 heures. Il se forme aussitôt un abondant précipité blanc qui devient progressivement verdâtre et collé aux parois. La solution devient jaune orangé; l'acide est neutralisé par du carbonate de soude puis on extrait à l'éther que l'on distille ensuite. On obtient 0,5 gr. d'une huile jaune constituée par la vinyl-allylcétone.

Le remplacement de la solution sulfurique d'oxyde de mercure par une solution saturée de chlorure mercurique ne nous a pas donné de meilleurs résultats et nous avons

récupéré une partie importante de divinylacétylène non hydrolysé.

Au cours de ces essais et particulièrement dans le cas de l'hydratation par le sulfate acide de mercure, nous avons remarqué que la précipitation du complexe était rapide mais que la solution prenait assez vite une coloration orangée due sans doute à la décomposition de la cétone au contact de l'acide. Nous avons pensé à soumettre progressivement le complexe à l'hydrolyse. Nous effectuons deux opérations distinctes :

— La précipitation du complexe mercurique par addition au divinylacétylène d'une solution acide de sulfate de mercure;

— La décomposition progressive du complexe et l'élimination simultanée de la vinylallylcétone du milieu réactionnel.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 500 cm^3 contenant un mélange de 150 gr. d'eau, 20 gr. d'acide sulfurique concentré, 6 gr. d'oxyde de mercure, on verse 20 gr. de divinylacétylène fraîchement distillé et additionné d'une quantité égale d'alcool méthylique ou d'acétone. Le solvant est utilisé afin de faciliter le contact du carbure avec le mélange réactionnel. On agite énergiquement pendant vingt minutes. Le précipité blanc au début passe lentement au jaune puis au jaune verdâtre. Si le ballon s'échauffe, ce qui a lieu généralement pendant les premières minutes, on le refroidit sous un courant d'eau froide. On décompose le complexe à l'eau bouillante dans un appareil d'entraînement à la vapeur. Le ballon à réaction est muni d'un tube permettant l'admission de la vapeur d'eau, d'une ampoule à brome à large tige arrivant au fond du ballon et, enfin, d'un second tube par lequel s'évacue la cétone entraînée par la vapeur d'eau. On introduit environ 50 cm^3 d'eau dans ce ballon et fait circuler un rapide courant de vapeur d'eau qui brasse la masse. Le com-

plexe mercurique et sa solution additionés de deux fois leur volume d'eau sont coulés lentement par l'ampoule à brome. On recueille dans un ballon un mélange d'eau, de cétone et de divinylacétylène. Par ce procédé, la vinylallylcétone est soustraite au mélange réactionnel dès sa formation. L'huile surnageante est séparée par décantation et la solution aqueuse extraite trois fois à l'éther. Après élimination du solvant, il reste 8 gr. d'une huile un peu jaune qui par distillation donne deux fractions :

Première fraction : E = 46/200 mm. divinylacétylène (3 gr.) ;

Deuxième fraction : E = 30-32/2 mm. vinylallylcétone (4,1 gr.).

Il reste une masse brune au fond du ballon qui, chauffée à 90°, se décompose spontanément en laissant un résidu noir tandis que se dégage une odeur désagréable. A la fin de l'opération, le ballon à entraînement contient un précipité vert brun, lourd surmonté d'un liquide orangé à odeur de cétone. Nous avons essayé d'extraire à l'éther cette solution mais nous n'avons pu recueillir que des quantités très faibles de cétone. Le rendement par rapport au divinylacétylène initial varie suivant les opérations entre 20-22 %. En tenant compte d'une moyenne de 15 % de carbure non hydrolysé et récupéré, le rendement en vinylallylcétone s'élève à 35 %.

Remarques.

Nous avons remarqué que ce rendement assez faible était dû pour une large part à la décomposition du divinylacétylène par la solution sulfurique à chaud (100°) lors de l'entraînement et à la fragilité de la cétone au contact de cette même solution bouillante. Nous avons essayé de faire un entraînement sous pression réduite en maintenant le ballon qui contient la solution mercurique à 65° et en y faisant arriver le divinylacétylène à l'état de vapeur. Dans ces conditions, nous avons obtenu un peu de vinylallylcétone, mais

la majeure partie du carbure acétylènique a pu être récupérée intacte à la sortie du réfrigérant.

Nous pensons qu'un tel appareil à entraînement sous pression réduite monté en circuit fermé et dont une pompe assurerait la circulation du divinylacétylène sur le catalyseur au mercure, donnerait de meilleurs résultats.

Remarque.

Nous avons tenté une autre synthèse de l'hexadiènone dont voici le résumé: le point de départ est la monochlorhydrine du glycol que nous transformons en cyanhydrine du glycol d'après la réaction :

$$HOCH_2—CH_2Cl + KCN \rightarrow KCl + HOCH_2—CH_2—CN$$

Ce nitrile alcool est ensuite déshydraté en nitrile acrylique :

$$HOCH_2—CH_2CN \rightarrow H_2O + H_2C=CH—CN$$

Pour cela on introduit dans un ballon le nitrile hydracrylique avec un mélange d'anhydride phosphorique et de sable fin. On fait le vide dans le ballon qu'on chauffe brusquement dans un bain d'huile à 250°; le nitrile acrylique est recueilli dans un condenseur faisant suite au ballon et refroidi à — 78° par un mélange de neige carbonique et d'alcool. La difficulté réside dans la troisième opération qui consiste à condenser le nitrile acrylique avec le bromure d'allyl magnésium. La réaction normale du nitrile sur le magnésien donne :

$$H_2C=CH—CN + H_2C=CH—CH_2—MgBr \rightarrow \begin{matrix} H_2C=CH—CH_2 \\ H_2C=CH \end{matrix} \diagdown\!\diagup C=NH$$

une imine s'hydrolysant en hexadiènone :

$$\begin{matrix} H_2C—CH—CH_2 \\ H_2C=CH \end{matrix} \diagdown\!\diagup C=NH + H_2O \rightarrow NH_3 + H_2C \quad CH \quad CH_2 \quad CO \quad CH=CH$$

Après addition du nitrile à la solution éthérée du magnésien, la masse a pris une teinte jaunâtre et il se forme un abondant précipité. La décomposition par le mélange glace-chlorure d'ammonium ou glace et acide sulfurique nous a donné une masse jaune amorphe devenant rouge brique à l'air, insoluble dans les divers solvants, se décomposant sous l'action de la chaleur sans fondre et contenant 4 % d'azote. Il s'agit d'un produit de polymérisation que nous n'avons pu purifier.

b) IDENTIFICATION DE LA VINYL ALLYL CETONE PROVENANT DE L'HYDRATATION DU DIVINYLACETYLENE

Combustion.

Nous avons d'abord effectué le dosage des éléments C, H, O, de la cétone obtenue par hydratation par le sulfate mercurique. Les résultats sont les suivants :

	C %	H_2 %	O_2 %
Trouvé.	74,9	8,2	16,89
Calculé.	75	8,33	16,66

Cryométrie.

Le poids moléculaire établi par cryométrie dans le benzène a donné 98 calculé pour C_6H_8O = 96.

Hydrogénation.

L'hydrogénation de la cétone a été effectuée avec du nickel de Raney. Après fixation de deux molécules d'hydrogène, nous avons obtenu l'hexanone 3 que nous avons pu caractériser par son indice N_D^{22} = 1,398 et son point d'ébullition E = 122-124°.

Semicarbazone.

On dissout 1 gramme d'acétate de soude et 1 gramme de chlorhydrate de semicarbazide dans 10 cm^3 d'eau; on verse ensuite 0,5 gr. de cétone et on ajoute de l'alcool jusqu'à disparition des deux couches. On laisse le mélange au repos pendant 48 heures. Par addition d'eau on observe la formation d'un trouble et après quelques jours un précipité jaunâtre. Ce produit a été recristallisé dans l'alcool méthylique à 60 %. Il fond à 280-283° au bloc Maquenne avec décomposition.

Il s'agit donc de la vinylallylcétone ou hexadiènone formée suivant la réaction :

$$H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2 + HOH \rightarrow H_2C-CH-CO-CH_2-CH=CH_2$$

PROPRIETES DE LA VINYLALLYLCETONE

La vinylallylcétone est un liquide incolore jaunissant rapidement à l'air à odeur assez pénétrante. Avec le réactif de Légal au nitroprussiate de soude, elle donne une coloration rouge violacée caractéristique de la fonction cétone. Son point d'ébullition est 30-31° sous 2 mm. Nous l'avons distillée en atmosphère de CO_2 et sous pression très réduite afin d'éviter un chauffage élevé favorisant une oxydation et une polymèrisation rapide.

Indice de réfraction: $N_D^{20} = 1,452$. Densité: $d_{20} = 0,81$.

Spectre Raman.

Il était intéressant de pouvoir mettre en évidence la présence des doubles liaisons et de la fonction cétone dans la molécule de la vinylallylcétone, aussi avons-nous songé à étudier son spectre Raman. La cétone a été préparée selon la méthode habituelle; la difficulté était de l'obtenir incolore. Nous l'avons distillée trois fois sous vide et en présence de CO_2 puis encore trois fois dans le tube de Raman, scellé

sous vide de la trompe à vapeur de mercure et où nous avions ajouté une trace d'hydroquinone. Dans ces conditions nous avons obtenu un liquide presque incolore et non fluorescent. La lumière excitatrice provenait d'une lampe à vapeur de mercure filtrée par une solution à 30 % de nitrite de sodium de façon à utiliser seulement la raie excitatrice 4.358 A°. La largeur de la fente du spectrographe était de 8 centièmes de millimètre et le temps de pose de 13 heures. Sous l'influence du rayonnement, la cétone a légèrement jaunie. Sur la plaque nous avons pu observer de nombreuses raies dont les fréquences sont les suivantes :

410	fl	1.230	
515	fl	1.255	F
604	fl	1.280	
664 ± 4	f	1.355	f
771	m	1.408	m
783		1.515	Fl
850	f	1.560	m
930	f	1.615 ± 8	F
995	m	1.665 ± 3	F
1.020	m	2.178	m
1.110	f	2.213	f
1.160 ± 5	F	2.497	f
		2.835	f
		3.043	fl

Nous retrouvons les raies caractéristiques du groupement vinyl : 1.280-1.408. La raie 1.615 ± 8 est très forte et large. Nous pensons qu'elle représente en même temps que la fréquence correspondant à la liaison éthylènique (1.620) la fréquence du groupement vinyl (1.600). Pour la raie 1.665 ± 3 caractéristique de la fonction cétone, il y a un glissement vers la raie éthylènique comme on peut le constater dans le cas des cétones éthylèniques telles : la pentè-

none et la dimèthyl $_{2.6}$ heptadiènone $_4$ où nous trouvons une raie intense à 1.668. Nous remarquons aussi la présence de deux raies acétylèniques 2.178 et 2.213 que nous retrouvons dans le spectre Raman du divinylacétylène mais dans ce cas avec une intensité beaucoup plus forte. Ceci est dû à des traces de ce carbure entraînées avec la vinyl allyl cétone et qu'il est impossible de séparer par distillation. L'étude du spectre Raman confirme donc la constitution de la vinyl allyl cétone déjà établie par voie chimique.

ACTION DES ORGANO-MAGNESIENS SUR LA VINYL ALLYL CETONE

GRIGNARD a montré que les cétones réagissaient sur les organo-magnésiens pour donner des alcools tertiaires :

$$\begin{array}{l} R \searrow \\ \quad CO + R''MgX \rightarrow \\ R' \nearrow \end{array} \begin{array}{c} R \searrow \;\; \nearrow OMgX \\ C \\ R' \nearrow \;\; \searrow R'' \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R \searrow \;\; \nearrow OMgX \\ C \\ R' \nearrow \;\; \searrow R'' \end{array} + HOH \rightarrow \begin{array}{l} R \searrow \\ R' - COH + MgXOH \\ R'' \nearrow \end{array}$$

Nous étudierons l'action des divers organo-magnésiens et isoleront les alcools tertiaires correspondants en vue de leur étude.

1. ACTION DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM SUR LA VINYLALLYLCETONE

Obtention
du vinyl éthyl allyl carbinol ou éthyl $_3$ hexadiène $_{1.5}$ ol $_3$.

$$H_2C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + BrMgC_2H_5 \rightarrow H_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{COH}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Mode opératoire.

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant avec tube desséchant à chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, on prépare le bromure d'éthyl magnésium par action de 1 gramme de magnésium en tournure sur 4 gr. de bromure d'éthyle en solution dans 30 cm³ d'éther anhydre. Quand la réaction est achevée, on coule une solution de 2 grammes de vinylallylcétone dans 10 cm³ d'éther anhydre. Chaque goutte, en contact avec la solution magnésienne, donne un précipité qui s'accumule au fond du ballon. La masse s'échauffe légèrement; on laisse reposer une demi-heure environ après l'addition complète de la cétone. Etant donné la fragilité de l'alcool, on évite de chauffer. Le magnésien est décomposé par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium à 10 %. Après extraction à l'éther que l'on distille ensuite, on obtient avec un rendement de 50 % un liquide jaune à odeur camphrée et dont nous avons pu mesurer les constantes : c'est le vinyl allyl éthyl carbinol :

$$H_2C=CH—COH(C_2H_5)—CH_2—CH=CH_2$$

a) Identification de l'alcool tertiaire.

Hydrogénation.

Pour établir sa constitution, nous en avons hydrogéné 1,5 gr. à 20° avec 0,5 gr. de nickel de Raney en solution dans 15 gr. d'alcool absolu. La fixation de deux molécules, soit 0,53 litre d'hydrogène est rapide et nous obtenons l'alcool tertiaire saturé correspondant : le diéthyl propyl carbinol :

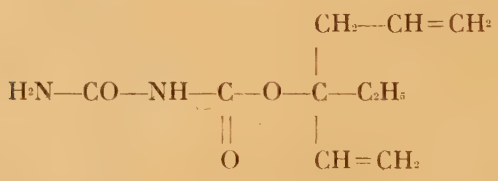
$$H_3C—CH_2—COH(C_2H_5)—CH_2—CH_2—CH_3$$

que nous avons pu identifier par ses constantes dans le produit d'hydrogénation.

Action de l'acide isocyanique.

Nous savons que l'acide isocyanique réagit sur les alcools pour donner des allophanates qui sont des composés cristallisés à point de fusion caractéristique. Pour obtenir l'allophanate du vinyl allyl éthyl carbinol, nous avons fait passer un courant d'acide isocyanique provenant de la dépolymérisation par chauffage de l'acide cyanurique, dans un petit barboteur contenant demi-centimètre cube d'alcool tertiaire en solution dans 5 cm³ d'éther. L'acide isocyanique se dissout dans le mélange, puis après quinze minutes environ un trouble se forme et demi-heure plus tard la solution se prend en masse. Il se forme aussi un peu d'uréthane qu'on enlève par lavage à l'éther. L'allophanate est recristallisé dans l'alcool bouillant : F = 155-156°.

Sa constitution est la suivante :



Dosage d'azote :

Trouvé : 12,8 %.
Calculé : 13,2 %.

b) Propriétés du vinyl allyl carbinol.

Fraîchement distillé, le vinylallylcarbinol se présente sous forme d'un liquide incolore bouillant à 55° sous 2 mm. de pression; $N_D^{22} = 1{,}469$. Refroidi à — 50°, il abandonne des cristaux blancs. Abandonné à l'air, il jaunit en peu de temps et pour le distiller il est préférable d'opérer en atmosphère de gaz inerte.

2. ACTION DU BROMURE DE PHENYLMAGNESIUM SUR LA VINYLALLYLCETONE

Obtention du vinylallylphénylcarbinol :

$$H_2C=CH—COH—CH_2—CH=CH_2$$

MODE OPÉRATOIRE

Le bromure de phényl magnésium est préparé par action de 6 gr. de bromobenzène en solution dans 20 cm³ d'éther anhydre, sur 1,2 gr. de magnésium recouvert de 40 cm³ d'éther. Nous opérons en milieu très dilué et en versant le dérivé bromé très lentement (1 heure) afin de réduire au minimum la formation de diphényl. Après la disparition du magnésium, on verse goutte à goutte une solution de 3 gr. de cétone dans 10 cm³. d'éther anhydre. Au contact de chaque goutte, il se forme un précipité blanc jaunâtre et la solution prend une teinte semblable. On agite un quart d'heure puis on décompose le magnésien en le versant dans un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, sèche la solution sur sulfate de soude et distille le solvant. Dans ces conditions, on obtient 3,6 gr. d'un liquide huileux et jaunâtre à odeur camphrée.

Rendement : 67 % ; $E_{1\ mm}$ = 80-82° ; N_D^{22} = 1,528.

L'allophanate du phényl hexadiènol, préparé dans les mêmes conditions que précédemment, fond à 150° en se décomposant :

$$H_2N—CO—NH—C=O$$

$$O$$

$$CH_2=CH—C—CH_2—CH=CH_2$$

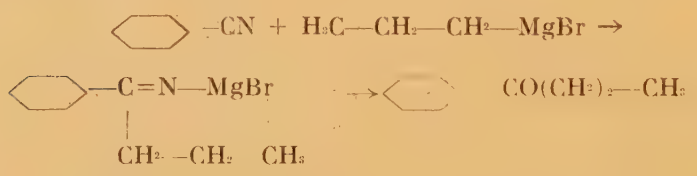
Identification du vinylallylphénylcarbinol.

Afin d'en déterminer sa constitution, nous avons hydrogéné 3 gr. de ce corps en solution dans 20 cm^3 d'alcool éthylique à 95° en présence de 0,5 gr. de nickel de Raney et à la température ambiante (20°).

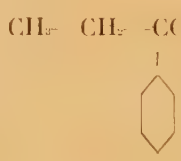
La quantité d'hydrogène absorbée correspond à la saturation de deux doubles liaisons. En fin d'opération, on sépare le catalyseur par filtration et on distille le solvant. Il reste un corps bouillant à 96° sous 3 mm. : c'est le phényl $_3$. hexanol $_3$.

Remarque. — Le phényl $_5$. hexanol $_3$. n'est pas mentionné dans la littérature, aussi l'avons-nous préparé par une autre méthode afin d'établir une comparaison des constantes physiques.

Le produit de base est la butyrophénone que nous avons préparé par action du benzonitrile sur le bromure de propyl magnésium :



Cette cétone est ensuite condensée avec le bromure d'éthyl magnésium pour donner le phényl $_3$. hexanol $_3$.



Comparons les constantes des alcools obtenus par synthèse et par hydrogénation.

Par synthèse.	Par hydrogénation.
$E_3 = 95°$	$E_3 = 96°$
$N_D^{23} = 1{,}5169$	$N_D^{23} = 1{,}5114$

Nous remarquons que ces constantes sont très voisines et pouvons conclure à la formation de phényl $_3$ hexanol $_3$ par hydrogénation, ce qui nous permet d'établir qu'à l'origine nous avions du phényl $_3$. hexadiène $_{1\,.\,5}$ ol $_3$.

3. ACTION DU BROMURE D'ALLYL MAGNESIUM SUR LA VINYLALLYLCETONE

Obtention du vinyl diallyl carbinol :

$$H_2C=CH—COH—CH_2—CH=CH_2$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH$$
$$||$$
$$CH_2$$

On effectue le magnésien avec 1,1 gr. de magnésium, 5,5 gr de bromure d'allyl en solution dans 40 cm^3 d'éther anhydre. On conduit lentement l'opération afin d'éviter les réactions secondaires; 3 gr. de vinylallyl cétone en solution dans 20 cm^3 d'éther sont ensuite introduits dans le ballon. Après décomposition par le mélange glace-chlorure d'ammonium et élimination de l'éther, il reste un liquide jaune orangé.

Rendement : 0,5 gr. de produit pur incolore.

Ebullition : 68-69°/2 mm.

Malgré la distillation en atmosphère de gaz carbonique, il reste au fond du ballon un important résidu brun visqueux.

Allophanate.

Dans 0,2 gr. d'alcool dilué dans 3 cm^3 d'éther anhydre, on a fait passer pendant 1 heure de l'acide isocyanique. On a constaté un trouble et après 24 heures de repos le produit s'est pris en masse.

Point de fusion = 120°.

Dosage d'azote :

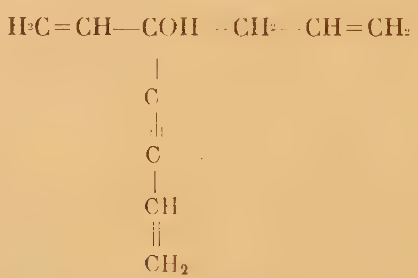
Trouvé : 12,1 % ;

Calculé pour $C_{11}H_{16}O_5N_2$: 12,5 %.

4. ACTION DU BROMURE DE VINYLACETYLENEMAGNESIUM SUR LA VINYLALLYLCETONE

Par le même mécanisme que précédemment, nous avons obtenu le vinylallylbutènyne carbinol.

$$H_2C{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CMgBr \rightarrow$$

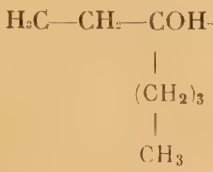


Dans un ballon contenant le bromure d'éthyl magnésium (0,85 gr. de Mg. et 4,3 gr. Br—C_2H_5) refroidi à — 10°, nous faisons passer à l'état de vapeur 8 cm^3 de vinylacétylène, puis nous laissons remonter la température en agitant de temps à autre. La vinylallylcétone en solution dans l'éther est ensuite coulée. La solution prend une couleur orangée et nous l'abandonnons pendant 30 minutes, puis nous décomposons par le mélange glace-chlorure d'ammonium.

Après extraction à l'éther et distillation du solvant, nous obtenons un liquide jaune (2 gr.).

Rendement : 30 %.
Ebullition : 70°/2 mm.
Indice : $N_D^{22} = 1{,}513$.

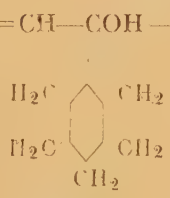
Nous avons vérifié par hydrogénation dans l'alcool absolu avec du nickel Raney si le produit obtenu était bien le vinylallylbutènyne carbinol. Après fixation de cinq molécules d'hydrogène, nous avons obtenu l'éthyl propyl butyl carbinol :



composé déjà connu et que nous avons identifié par ses constantes. Nous avons vérifié ainsi que le produit de synthèse précédent est bien celui que nous désirions obtenir, c'est-à-dire le : vinylallylbutènyne carbinol.

5. ACTION DU CHLORURE DE CYCLOHEXYLMAGNESIUM SUR LA VINYLALLYLCETONE

Obtention du vinylallylcyclohexylcarbinol :



Le magnésien est préparé à partir de 5,3 gr. de chlorure de cyclohexyl en solution dans l'éther anhydre et 1,25 gr. de

magnésium en tournure. Après disparition de tout le magnésium, on coule 3 gr. de cétone en solution dans 10 cm^3 d'éther. On agite pendant demi-heure puis on verse la combinaison dans un mélange de 100 gr. de glace et 15 gr. de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther et on chasse ce dernier par distillation. Après rectification sous pression réduite, on obtient un liquide incolore à odeur camphrée caractéristique des alcools tertiaires.

Eb. = 95-96°.

N_D^{20} = 1,4786.

Rendement : 0,4 gr. Une partie importante de l'alcool s'est oxydée et résinifiée lors de la distillation.

4. DESHYDRATATION DES ALCOOLS TERTIAIRES DERIVES DE LA VINYLALLYLCETONE

Les alcools tertiaires ont la propriété de perdre une molécule d'eau sous l'action de la chaleur ou sous l'action des divers déshydratants : SO_4H_2, $(CH_3CO)_2O$... pour donner des carbures éthylèniques selon une réaction connue :

$$RCH_2—COH(R')—R' \rightarrow H_2O + R—CH=C(R'')—R'$$

Ces carbures sont intéressants par suite de l'accumulation de doubles liaisons.

Déshydratation du vinylallyléthylcarbinol.

Un premier essai a été effectué en chauffant au bain-marie pendant 3 heures un mélange d'anhydride acétique et d'alcool tertiaire. Le résultat a été négatif et nous avons pu récupérer une partie importante d'alcool tandis qu'il restait un résidu rougeâtre collé aux parois du ballon

Dans un deuxième essai, nous avons fait réagir l'alcool sur

un mélange d'anhydride acétique et de chlorure de zinc. Le tout a été chauffé au bain-marie à 60° pendant 5 heures. La masse est devenue brun noirâtre et nous pensons que le chlorure de zinc a provoqué une forte polymèrisation.

Un troisième essai a été effectué avec l'acide sulfurique à 20 % suivant la méthode indiquée par Courtot [26].

Dans un ballon de 100 cm^3 surmonté d'un réfrigérant à reflux, on introduit 20 cm^3 d'acide sulfurique à 20 % puis 2 gr. de vinylallyléthylcarbinol. On chauffe doucement le mélange au bain de sable tout en agitant puis on amène à une douce ébullition en maintenant le bain à une température voisine de 115°. Le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant 2 heures. La solution prend une couleur jaune foncé. On ajoute alors 50 cm^3. d'eau dans le ballon, on remplace le réfrigérant ascendant par un réfrigérant descendant et on distille. On recueille à la sortie un mélange d'eau et de quelques gouttes d'un liquide légèrement jaune et possédant une odeur très nette de carbure éthylènique. Au fond du ballon il reste un important résidu noir. Le mauvais rendement obtenu au cours de cette réaction et la faible quantité d'alcool que nous possédions ne nous ont pas permis de poursuivre l'étude de ce composé en vue de déterminer ses constantes.

CONCLUSION

Au cours de ce travail qui a eu pour but l'étude du divinylacétylène et de quelques-uns de ces dérivés, nous avons remarqué la difficulté que présente l'étude des corps possédant plusieurs doubles et triples liaisons dans leur molécule. Les rendements observés au cours des différentes réactions mises en œuvre sont généralement faibles car l'oxydation et la polymèrisation faciles des produits les transforment partiellement en résines brunes, visqueuses, indistillables et se décomposant sous l'action de la chaleur.

Cependant, nous avons pu mettre au point une méthode permettant de polymèriser l'acétylène en divinylacétylène avec un rendement de 65 % ; pour une même quantité de catalyseur nous obtenons près de dix fois plus d'hexadiènine que par la méthode indiquée par NIEUWLAND.

L'hydrogènation sélective de ce carbure avec le nickel de Raney nous a permis d'obtenir de l'hexène $_3$, avec un rendement de 90 %.

Par fixation d'acide chlorhydrique sur le divinylacétylène, nous avons obtenu le dichlorohexadiène et mis en évidence la mobilité du chlore terminal. C'est ainsi que nous avons fixé des groupements : éthyl, nitrile, amine, acide, sur la molécule. Nous avons pu ainsi isoler le chloro $_5$. hexadiène $_{2,4}$. nitrile $_1$; l'amino $_1$. chloro $_5$. hexadiène $_{2,4}$. ; le phé-

nyl amino 1 . chloro 3 . hexadiène 2 . 4 . et l'acide chloro 3 . hexadiène 2 . 4 . oïque 1 .

Par hydratation de la triple liaison, le divinylacétylène nous a conduit à la vinylallylcétone. Cette préparation a présenté de sérieuses difficultés par suite de la fragilité du carbure acétylènique vis-à-vis de la solution acide hydratante et de sa polymèrisation. La cétone, elle aussi, est très instable et se décompose aisément si on la laisse s'accumuler. Cette cétone nous a paru intéressante pour la synthèse de carbures renfermant plusieurs doubles liaisons. Nous l'avons condensée d'abord avec les organo-magnésiens et avons obtenu des alcools tertiaires très oxydables et qui tendent à se polymèriser facilement. Ces réactions parasites peuvent être partiellement évitées si on les manipule en présence de gaz inerte. Nous pensions avoir par déshydratation de ces alcools des carbures triéthylèniques mais de grandes difficultés dues à la polymèrisation trop rapide ne nous ont pas permis de les isoler.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bone et Wilson, *Pro. che. soc.*, 197, 155 (1898).

[2] Berthelot (A.) et Gaudechon, *C. R. Ac. Sc.*, 150, 1.169-70 (1910).

[3] Henry (L.), *C. R.*, 87, 171 (1878).

[4] Faworsky, *J. pr. Chem.*, (2), 44, 230.

[5] Farmer, *J. ch. Soc. London*, 2.948 (1924).

[6] Mignonac et de Saint-Aunay, C. R. Ac. Sc., 188, 959-61 (1929).

[7] Nieuwland et collab., *J. Am. Ch. Soc.*, 53, 4.197 (1931).

[8] Mignonac et Ditz, C. R. Ac. Sc., 191, 367 (1934).

[9] Mignonac et Ciquier, *Thèse Univer. Toulouse* (1944).

[10] Nieuwland, Calcott, *J. Am. Ch. Soc.*, 53, 4.197 (1931).

[11] Nieuwland (J. A.) U. S. Pat., 1.811.959., june 30 (1931)

[12] Klebanskii, *C. R. Ac. Sc. Urss*, 229-6 (1935).

[13] Lespiau-Guillemonat, *C. R.*, 195-245 (1932).

[14] Mignonac, Ciquier, *Thèse Univer. Toulouse* (1944).

[15] Mignonac, Leleu, *Thèse Univer. Toulouse* (1948).

[16] Schmutz, Schumacher, *Z. Electrochemie*, 45-503-17 (1939).

[17] Cupery, Carothers, *J. Am. Ch. Soc.*, 56-1 167 (1934).

[18] Bourguel, *C. R.*, 758, 189 (1929).

[19] Mignonac, Schwartz, *Thèse Univer. Strasbourg* (1930)

[20] Nieuwland, Coffman, *J. Am. Ch. Soc.*, 55, 20-48 (1933)

[21] Behal, Desgrez, *C. R. Ac. Sc.*, 114, 1.075 (1892).
[22] Behal, *An. Ph. Ch.*, 15-421 (1888).
[23] Kutscheroff, *Ber.*, 42-2.759 (1909).
[24] Zhavoronkov-Alekina, *Sintet Kauchuk*, n° 2, 12-14 (1934).
[25] Desgrez, *An. Ph. Ch.*, 111, 215 (1894).
[26] Courtot, *Bul. Soc. Ch.*, 180, IX (1904).

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

LA CHROMATOGRAPHIE.

VU ET APPROUVÉ :
Toulouse, le 28 Janvier 1950.
Le Doyen
de la Faculté des Sciences
G. DUPOUY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Toulouse, le 6 février 1950
Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université
P. DOTTIN.

A. a. 57 Dép. lég. 1er trim. 50.

Imprimerie Toulousaine (R. Lion), 2, rue Romiguières,